

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

A 01 n, 9/20

C 07 c

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

45 I, 9/20

12 o, 17/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1567 169

Aktenzeichen: P 15 67 169.9 (Sch 39978)

Anmeldetag: 17. Dezember 1966

Offenlegungstag: 6. August 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Fungizide und fungistatische Mittel

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Schering AG, 1000 Berlin und 4619 Bergkamen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Hoyer, Dr. Georg-Alexander; Pieroh, Ernst Albrecht; 1000 Berlin

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 9. 6. 1969

ORIGINAL INSPECTED

7. 70 009 832/1829

7/100

BEST AVAILABLE COPY

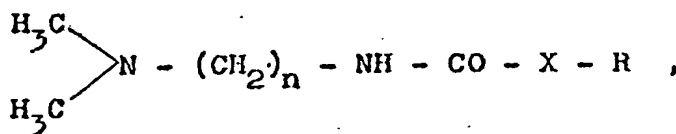


1567169

Fungizide und fungistatische Mittel

Die Erfindung bezieht sich auf N-(Dialkylaminoalkyl)-carbaminsäurealkylester bzw. N-(Dialkylaminoalkyl)-thiocarbaminsäurealkylester mit fungizider und fungistatischer Wirkung.

Es wurde gefunden, daß Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

R einen Alkylrest, vorzugsweise mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

X Sauerstoff oder Schwefel

und

n eine ganze Zahl von 1 bis 5

bedeuten, eine fungizide sowie fungistatische Wirkung aufweisen und sich daher vorzugsweise zur Bekämpfung phytopathogener Pilze eignen.

Durch eine besonders gute Wirkung zeichnen sich solche Verbindungen aus, bei denen in der bezeichneten allgemeinen Formel

R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Isopropyl, Isobutyl, tert. Butyl, Allyl, Propargyl oder Butin-(1)-yl-(3) darstellt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen zeichnen sich überraschenderweise durch eine hervorragende Wirkung gegen *Pythium ultimum* aus, welche die Wirkung der hierfür bekanntgewordenen Mittel gleicher Wirkungsrichtung teilweise übertrifft. Die Wirkung als Beize zur Auflaufförderung des Samens ist ebenfalls beachtlich und besser als die bekannter Mittel.

Die Verbindungen können daher z. B. in der Landwirtschaft oder im Gartenbau als Beizmittel zur Saatgutbehandlung, zur Saatreihenbehandlung als sogenanntes Beidrillmittel oder zur allgemeinen Bodenbehandlung u. a. Verwendung finden.

Die zum Teil neuen Wirkstoffe lassen sich nach an sich bekannten Methoden herstellen. Die Dimethylaminomethylcarbaminsäurealkylester ($n = 1$) z. B. durch Reaktion der entsprechenden Carbin- und Dimethylamin säurealkylester mit Formaldehyd in Wasser bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur. Die anderen Ester ($n = 2 - 5$) werden z. B. durch Umsetzung eines Dimethylaminoalkylamins mit einem Chlorameisensäurealkylester bzw. -thioalkylester in einem geeigneten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, erhalten. Als Lösungsmittel können hierfür z. B. inerte organische Flüssigkeiten, wie Äther oder Kohlenwasser-

stoffe, dienen. Geeignete Säureakzeptoren sind z. B. tert. organische Amine, wie z. B. Triäthylamin oder Pyridin u. a., anorganische Basen, wie Alkalihydroxyde oder -carbonate u.a., oder auch das für die Umsetzung erforderliche Amin, welches dann in entsprechend höherer Menge verwendet wird. Die Reaktion verläuft glatt in einem Temperaturbereich von etwa 0° bis 100° C, kann jedoch auch bei höheren oder tieferen Temperaturen durchgeführt werden. Die Umsetzung kann als Einphasen- oder Zweiphasenreaktion durchgeführt werden, letztere unter Verwendung nicht mischbarer Flüssigkeiten, z. B. Wasser und organischer Lösungsmittel.

Erfindungsgemäß zu verwendende Verbindungen sind z. B. die folgenden:

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
N-(γ -Dimethylaminopropyl)-carbaminsäure-äthylester	Kp: (16 mm) 121 - 124°C nD ₂₀ = 1,4478
N-(γ -Dimethylaminopropyl)-carbaminsäure-propylester	Kp: (13 mm) 139 - 141°C nD ₂₀ = 1,4490
N-(γ -Dimethylaminopropyl)-carbaminsäure-butylester	Kp: (18 mm) 146 - 148°C nD ₂₀ = 1,4505
N-(γ -Dimethylaminopropyl)-carbaminsäure-isobutylester	Kp: (0,05 mm) 100 - 102°C nD ₂₀ = 1,4460
N-(γ -Dimethylaminopropyl)-carbaminsäure-allylester	Kp: (20 mm) 136 - 138°C nD ₂₀ = 1,4598
N-(γ -Dimethylaminopropyl)-thiocarbaminsäure-3-äthylester	undestillierbares Öl nD ₂₀ = 1,4965

Name der Verbindung

Physikalische Konstante

N-(β -Dimethylaminoäthyl)-carbaminsäure-butylester

Kp: (18 mm) 132 - 138°C

nD₂₀ = 1,4470

N-(4-Dimethylaminobutyl)-carbaminsäure-äthylester

Kp: (18 mm) 140 - 143°C

nD₂₀ = 1,4500N-(γ -Dimethylaminopropyl)-carbaminsäure-butin-(1)-yl-(3)-ester

Kp: (0,35 mm) 123 - 124°C

nD₂₀ = 1,4640N-(γ -Dimethylaminopropyl)-thiocarbaminsäure-S-propylester

undestillierbares Öl

nD₂₀ = 1,4940

Die gekennzeichneten Wirkstoffe können jeweils allein oder als Mischungen untereinander und/oder mit anderen Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmitteln angewendet werden, z. B. mit Insektiziden oder Nematiziden, wenn die gleichzeitige Bekämpfung dieser oder anderer Schädlinge erwünscht ist, oder mit Fungiziden zur Erweiterung des Wirkungsspektrums. Die Anwendung erfolgt zweckmäßig als Pulver, Streumittel, Granulat, Lösung, Emulsion oder Suspension u. a. unter Zusatz fester und/oder flüssiger Verdünnungsmittel bzw. Trägerstoffe und gegebenenfalls von Haft-, Netz-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln.

Der Anteil des bzw. der Wirkstoffe(s) im Mittel kann in weiten Grenzen variieren, wobei die genaue Konzentration des für die Mittel verwendeten Wirkstoffes hauptsächlich von der Menge abhängt, in welcher die Mittel zur Boden- bzw. Saatgutbehandlung u. a. verwendet werden sollen. Beispielsweise enthalten die Mittel 20 oder 50 Gewichtsprozent des Wirkstoffes in Form einer Emulsion bzw. einer Trockenbeize.

009832/1829

BAD ORIGINAL

Zur Auflaufförderung des Samens werden die Mittel in an sich bekannter Weise entweder vor der Aussaat direkt auf das Saatgut oder bei der Aussaat in die Saatsfurche (sogenanntes Beidrillen) gebracht. Bei einer Behandlung des Bodens an sich werden die Mittel zweckmäßigerweise in die oberen Bodenschichten bis zu einer Tiefe von etwa 20 cm, z. B. durch Einfräsen, eingebracht.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

B e i s p i e l 1

Ungedämpfte Komposterde wurde zusätzlich mit Mycel von *Pythium ultimum* beimpft. Nach gleichmäßiger Vermischung der Mittel mit dem verseuchten Boden folgte ohne Karenzzeit je Konzentration die Aussaat von 25 Korn Markerbsen der Sorte „Wunder von Kelvedon“ in 1 Liter Erde fassende Tonschalen. In der Tabelle wird die Stückzahl der aufgelaufenen gesunden Erbsen, die Wurzelbonitur (1 bis 4) und das Pflanzenfrischgewicht nach einer Kulturdauer von 3 Wochen bei 22 bis 24° C angegeben. Als Vergleichsmittel diente CAPTAN (N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid). Die Präparate lagen als Pulver mit 20 Gewichtsprozent Wirkstoff vor.

BAD ORIGINAL

009832/1829

Präparat	Wirkstoff/ Liter Erde	Anzahl ge- sunder Erbsen	Wurzel- bonitur	Pflanzen- frisch- gewicht
N-(γ -Dimethylaminopropyl)- carbaminsäure-propylester	50 mg 100 mg 200mg	21 24 25	4 4 4	13 g 17 g 18 g
N-(γ -Dimethylaminopropyl)- carbaminsäure-äthylester	50 mg 100 mg 200 mg	22 23 24	4 4 4	14 g 16 g 16 g
γ - N-(Dimethylaminopropyl)- carbaminsäure-butylester	50 mg 100 mg 200 mg	11 15 20	4 4 4	8 g 11 g 12 g
N-(γ -Dimethylaminopropyl)- thiocarbaminsäure-S-äthyl- ester	50 mg 100 mg 200 mg	20 17 20	4 4 4	12 g 12 g 14 g
N-(β -Dimethylaminoäthyl)- carbaminsäure-butylester	50 mg 100 mg 200 mg	19 20 24	1 3 4	20 g 20 g 22 g
N-(γ -Dimethylaminopropyl)- carbaminsäure-allylester	50 mg 100 mg 200 mg	16 21 20	3 4 4	20 g 25 g 22 g
N-(γ -Dimethylaminopropyl)- carbaminsäure-isobutylester	50 mg 100 mg 200 mg	18 15 22	1 2 2	19 g 20 g 24 g
N-(γ -Dimethylaminopropyl)- carbaminsäure-butin-(1)- yl-(3)-ester	50 mg 100 mg 200 mg	9 12 20	1 1 2	4 g 6 g 17 g
C A P T A N	50 mg 100 mg 200 mg	5 10 18	1 1 1	2 g 5 g 10 g
Gedämpfter Boden (3 Kontrollversuche)	A B C	21 24 24	4 4 4	16 g 16 g 17 g
Unbehandelter Boden (3 Kontrollversuche)	A B C	0 2 1	- 1 1	- - -

Wurzelbonitur: 4 = weiße Wurzeln ohne Pilznekrosen
 3 = weiße Wurzeln, geringe Pilznekrosen
 2 = braune Wurzeln, bereits stärkere Pilznekrosen
 1 = starke Pilznekrosen, Wurzeln vermorscht

Beispiel 2Beidrillverfahren bei der Aussaat von Baumwolle

2 Liter Erde fassende Tonschalen wurden mit ungedämpfter Kompost-erde angefüllt. Je 20 cm Saatsfurche wurden die Mittel in Form eines Pulvers mit 20 Gewichtsprozent Wirkstoff ausgestreut, danach folgte je Konzentration die Aussaat von 25 Korn entlinteter Baumwolle. In der Tabelle wird die Anzahl der aufgelaufenen gesunden Baumwollsämlinge und das Pflanzenfrischgewicht nach einer Kulturdauer von 20 Tagen bei 22 bis 24° C angegeben. Als Vergleichsmittel wurde MANEB (Manganäthylen-bis-dithio-carbammat) verwendet.

Präparat	mg Wirkstoff je 20 cm Furche	Anzahl der gesunden Pflanzen	Pflanzenfrischgewicht
N-(γ-Dimethylaminopropyl)-carbaminsäure-äthylester	10 mg	21	45 g
	20 mg	20	50 g
	40 mg	25	52 g
	80 mg	22	50 g
N-(β-Dimethylaminoäthyl)-carbaminsäure-butylester	10 mg	21	38 g
	20 mg	19	40 g
	40 mg	21	42 g
	80 mg	18	40 g
N-(γ-Dimethylaminopropyl)-carbaminsäure-allylester	10 mg	22	40 g
	20 mg	20	40 g
	40 mg	25	50 g
	80 mg	21	40 g
N-(γ-Dimethylaminopropyl)-carbaminsäure-isobutylester	10 mg	12	28 g
	20 mg	18	38 g
	40 mg	24	45 g
	80 mg	23	45 g
M A N E B	10 mg	12	24 g
	20 mg	9	22 g
	40 mg	11	30 g
	80 mg	18	30 g
Gedämpfter Boden (2 Kontrollversuche)	A	21	50 g
	B	17	54 g
Unbehandelter Boden (2 Kontrollversuche)	A	9	22 g
	B	10	23 g

Beispiel 3Beidrillverfahren bei der Aussaat von Baumwolle zur
Bekämpfung von Pythium ultimum

Gedämpfte Komposterde wurde mit Mycel von *Pythium ultimum* beimpft, 2 Liter fassende Tonschalen mit dieser Erde angefüllt und je 20 cm Saatsfurche die angegebene Wirkstoffmenge als 20 %iges Pulver ausgestreut. Danach folgte je Konzentration die Aussaat von 25 Korn entlinteter Baumwolle. In der Tabelle wird die Anzahl der aufgelaufenen gesunden Baumwollssämlinge und das Pflanzenfrischgewicht nach einer Kulturdauer von 25 Tagen bei 22 bis 24° C angegeben. Vergleichsmittel war CAPTAN (N-Trichlor-methylthio-tetrahydrophthalimid).

Präparat	Wirkstoff je 20 cm Furche	Anzahl der ge- sunden Pflan- zen	Pflanzen- frischge- wicht
N-(γ -Dimethylaminopropyl)- carbaminsäure-äthylester	10 mg	23	46 g
	20 mg	19	40 g
	40 mg	21	45 g
	80 mg	14	29 g
N-(β -Dimethylaminoäthyl)- carbaminsäure-butylester	10 mg	16	34 g
	20 mg	23	50 g
	40 mg	22	45 g
	80 mg	23	49 g
N-(γ -Dimethylaminopropyl)- carbaminsäure-butylester	10 mg	12	28 g
	20 mg	9	21 g
	40 mg	20	47 g
	80 mg	24	42 g
N-(γ -Dimethylaminopropyl)- carbaminsäure-propylester	10 mg	16	34 g
	20 mg	17	33 g
	40 mg	21	43 g
	80 mg	24	47 g
N-(γ -Dimethylaminopropyl)- thiocarbaminsäure-S-äthyl- ester	10 mg	17	39 g
	20 mg	21	45 g
	40 mg	21	44 g
	80 mg	14	31 g

Präparat	Wirkstoff je 20 cm Furche	Anzahl der ge- sunden Pflan- zen	Pflanzen- frisch- gewicht
CAPTAN	10 mg	4	6 g
	20 mg	7	13 g
	40 mg	15	26 g
	80 mg	7	15 g
Gedämpfter Boden (3 Kontrollversuche)	A	18	37 g
	B	20	35 g
	C	18	34 g
Unbehandelter Boden (3 Kontrollversuche)	A	6	9 g
	B	4	4 g
	C	9	16 g

Beispiel 4Beizverfahren

Ungedämpfte Komposterde wurde zusätzlich mit Mycel von *Pythium ultimum* beimpft. Erbsen der Sorte „Wunder von Kelvedon“, gebeizt mit 50 μ gigen Präparateformulierungen, kamen in 0,5 Liter Erde fassende Tonschalen 2 bis 3 cm tief zur Aussaat; je Konzentration 25 Korn. Nach einer Kulturdauer von 14 Tagen bei 22 bis 24° C wurde die Anzahl der aufgelaufenen gesunden Erbsen festgehalten. Im Vergleich standen MANEB (Mangan-äthylen-bis-dithiocarbamat) und TMTD (Tetramethyl-thiuram-disulfid).

A n z a h l
der aufgelaufenen gesunden Erbsen

Präparat

0,5 g Wirkstoff/
kg Saatgut 1,0 g Wirkstoff/
kg Saatgut

N-(γ-Dimethylaminopropyl)- carbaminsäure-äthylester	24	23
N-(γ-Dimethylaminopropyl)- carbaminsäure-propylester	25	21
N-(4-Dimethylaminobutyl)- carbaminsäure-äthylester	22	22
N-(γ-Dimethylaminopropyl)- carbaminsäure-butylester	19	23
N-(γ-Dimethylaminopropyl)- carbaminsäure-allylester	14	22
N-(γ-Dimethylaminopropyl)- carbaminsäure-butin-(1)-yl- (3)-ester	14	21
N-(3-Dimethylaminoäthyl)- carbaminsäure-butylester	16	17
N-(γ-Dimethylaminopropyl)- thiocarbaminsäure-S-propyl- ester	20	23
M A N E B	10	11
T M T D	13	10
Gedämpfter Boden, Saatgut ohne Beizung (4 Kontrollversuche)	A 22 B 20 C 22 D 20	
Unbehandelter Boden, Saatgut ohne Beizung (4 Kontrollversuche)	A 1 B 2 C 0 D 3	

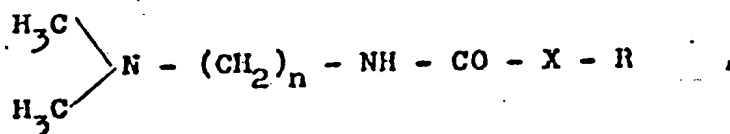
BAD ORIGINAL

009832/1829

11

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Fungizide und fungistatische Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der

R einen Alkylrest, vorzugsweise mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

X Sauerstoff oder Schwefel

und

n eine ganze Zahl von 1 bis 5

bedeuten.

2. Verfahren zur Saatgut- und Bodenbehandlung, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel nach Anspruch 1 verwendet werden.

009832/1829

BAD ORIGINAL

Die Unterlagen Art. 7 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsges. v. 4. 9. 1971

~~2~~

12

3. N-(γ -Dimethylaminopropyl)-carbaminsäure-propylester.
4. N-(γ -Dimethylaminopropyl)-carbaminsäure-isobutylester.
5. N-(γ -Dimethylaminopropyl)-carbaminsäure-allylester.
6. N-(γ -Dimethylaminopropyl)-thiocarbaminsäure-S-äthylester.
7. N-(β -Dimethylaminoäthyl)-carbaminsäure-butylester.
8. N-(4-Dimethylaminobutyl)-carbaminsäure-äthylester.
9. N-(γ -Dimethylaminopropyl)-carbaminsäure-butin-(1)-yl-(3)-ester.
10. N-(γ -Dimethylaminopropyl)-thiocarbaminsäure-S-propylester.

009832/1829

BAD ORIGINAL

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.